PRODUCTION OF MODIFIED EPOXIDIZED CYCLIZED DIENE RESIN

Publication number: JP61136504
Publication date: 1986-06-24

Inventor:

NAKAZAWA MASAHIKO; NAKAYAMA MUTSUMI;

OKUBO YOSHIAKI

Applicant:

ASAHI DENKA KOGYO KK

Classification:

- international:

C08F8/00; C08F8/08; C08F8/14; C09D113/00;

C09D163/08; C08F8/00; C09D113/00; C09D163/08;

(IPC1-7): C08F8/08

european:

Application number: JP19840259009 19841207 Priority number(s): JP19840259009 19841207

Report a data error here

Abstract of JP61136504

PURPOSE:To product the titled resin which itself has a film-forming property and is excellent in oil resistance, heavy oil resistance and gasoline resistance, by heating a specified epoxidized cyclized diene resin in the presence of a carboxyl group-containing organic acid. CONSTITUTION:A diene resin (e.g., polyisoprene polymer of an average MW of 5,000-150,000 and a cis-1,4-bond content >=70% is heated in the presence of a Fnedel-Crafts catalyst in an aromatic hydrocarbon solvent until the degree of cyclization reaches 10-70%. To the obtained cyclized diene resin, 0.02-2.0mol, per double bond of the resin, of aqueous H2O2 of a concentration >=30wt% is added, and the resin is epoxidized at 50-90 deg.C in the presence of a lower carboxylic acid in an inert solvent or a chlorinate or aromatic hydrocarbon solvent to obtain an epoxidized cyclized diene resin of an oxirane oxygen content >=0.5%. This resin is heated at 70-150 deg.C for 2-12hr in the presence of an organic acid having at least one carboxyl group (e.g., benzoic acid).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

図日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭61 - 136504

Dint.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

母公開 昭和61年(1986)6月24日

C 08 F 8/08

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

図発明の名称 変性エポキシ化環化ジェン系樹脂の製造法

②特 類 昭59-259009

20出 顧 昭59(1984)12月7日

砂発明者 中沢 正彦

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社

内

砂発明者中山 壁

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社

内

70発明者 大久保 義敬

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社

内

①出 顋 人 旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

砂代 理 人 弁理士 古谷 馨

明 細 有

1. 発明の名称

変性エポキシ化環化ジェン系樹脂の製造法

2 停許請求の範囲

平均分子量 5000 - 150000 のジェン系樹脂を、 選化し、次いでエポキシ化して得られる、オキ ション酸素 0.5 %以上有するエポキシ化類化ジェン系機脂を、少なくとも 1 個のカルポキシル 基を有する有機酸の存在下に加熱処理すること を特徴とする変性エポキシ化理化ジェン系樹脂 の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、変性エポキシ化嚢化ジェン系樹脂の製造法に関する。

詳しくは本発明は、単独で金膜形成能を有し、 耐油性、耐重油性、耐ガソリン性の良好を、色 材用(盆料、印刷インキ等)に特に適した変性 エボキン化銀化ジェン系樹脂の製造法に関する ものである。

[従来の技術とその問題点]

シェン系樹脂、例えば低分子科ポリインフレン重合体は、不活性有機密剤の存在下で3フン化水の素のようなフリーデルクラフン放鉄を付成し、フン酸、スルホン酸などの強酸を放鉄量加え、加熱することにより容易に現化され、得られた現化ポリインブレン重合体は金属などへの接着性、耐楽品性及び耐摩耗性に優れた特長を有しており、飽料、印刷インや用ビヒクルとして利用される。

しかしながら、低分子量強化ポリイソブレン 重合体は、霰化率により、塗料、印刷インキビ ヒクルとしての強膜形成能が異なる。一般に凝 化度が高くなるに従い、強固な塗膜形成能を有 するが反面硬く胞くなり、可撓性、接着性に欠 ける。そのため種々の可塑剤及び樹脂などの改 質剤との併用が試みられるが、相容性に乏しく、 どく限られた改質剤しか任意に併用できない離 点がありその使用範囲が限定される。また塗膜 しかしながら、低分子量エポキン化銀化ポリインプレン配合体が塗料ビヒクルとして、ケミカルブラント振架及び船舶などの鉄鋼構築物に使用された場合、耐油性、耐重油性、及び耐ガソリン性などの汚染に対する耐久性が著しく劣り、保護塗膜として、充分満足のできるものではない。

を出発物質として瑕化反応、エポキシ化反応を 行ない、次いで少なくとも1個のカルポキシル 基を有する有機酸の存在下に該エポキシ化理化 取合体を加熱処理する5段階を経由することに より得られる。

本発明の製造方法にかいて、出発物質である 低分子量ポリインブレン量合体としては、平均 分子量 5,000 ~ 150,000 であることが必要である。平均分子量 5,000 未満であると、最終生成 物である、変性エポキン化現化ポリインブロン 重合体の強膜形成能が不充分であり、強膜強度 が劣り逆に平均分子量が 150,000 を越えると、 粘度が高くなりすぎて、類化反応工程、エポキン化工程及び最終生成物である変性エポキン化 現化ポリインブレン重合体の変性工程において、 取り扱いが著しく困難になる。この機な関点か 5、より窒ましくは平均分子量は 10,000~80,000 程度である。

又ミクロ構造としては、変性エポキシ化裂化 ポリインブレン食合体が盆膜形成能を有してい [・問題点を解決するための手段]

従つて本発明の目的はこれらの欠点が解析され、且つ単独で強旗形成能を有する優れた、変性エポキン化理化シェン系樹脂の製造法を提供することにある。

本発明の変性エポキシ化理化ジェン系樹脂の製造法は、平均分子量 5000 ー 150000 のジェン系樹脂を、最化し、次いでエポキシ化して得られる、オキシラン酸素 0.5 %以上有するエポキシ化理化ジェン系樹脂を、少なくとも1個のカルポキンル基を有する有機酸の存在下に加熱処理することを特徴とする。

本発明に用いられるジェン系樹脂としては、 ブタジェン、イソブレン、クロロブレン、1,3 - ペンタジェン等の単独重合体もしくはこれら の共成合体が挙げられるが、最も好ましいもの としてポリイソブレン重合体が挙げられるので、 以下これを例として説明する。

本晃明に係る、変性エポキン化機化ポリイン プレン重合体は低分子量ポリイソプレン重合体

れば特に制限されるものではないが、反応性及び糞膜性能上シス - 1,4 結合量 7 0 %以上のものが好ましい。

この様な低分子最ポリインでは合体として、アニオン重合法によって得られた日本のでは、天然性は、大変をはりません。 大変をはりません。 大変をはりません。 ないのでは、アルカーのでは、アル

本発明の変性エポキン化類化ジェン系樹脂の 製造法の第一工程である低分子量ポリイソアレ ン重合体の環化反応は、最終生成物である変性 化 エポキン選化ポリイソプレン重合体の強膜形成 能を付与すると共に強膜強度を向上させる目的 のため必須の工程である。 恐化反応を行わずエボキン化のみで変性した場合、 得られた塗膜は、 粘着性があり、 塗膜形成能が劣る。 このものは 他の硬化樹脂を併用することにより使用が可能 と考えられるが、本発明の目的とする単独で塗 膜形成能を有し、且つ耐油性、 耐重油性、 耐 ガ ソリン性の優れた重合体樹脂を得ることは困難 である。

かかる選化反応の環化率は次の式で示される

せるとによつて行われる。この反応に於て過酸化水素水の量は、環化ポリイソプレン重合体に残存する二重結合 1 個あたり過酸化水素 0.02 ~ 2.0 モル好ましくは 0.3 ~ 1.0 モルとなるように配合させるのがよい。また低級カルボン酸としては例えばず酸、酢酸、プロピオン酸などが使用でき、との中でず酸が特に好ましく、その添加量は、現化ポリイソブレン重合体中に要存する二重結合 1 個当たり、0.0 1 ~ 2.0 モル特に 0.0 5 ~ 1.5 モルが好ましい。

更にこのエポキン化反応に於て、触媒の使用は必ずしも必要ないが、例えば健設、リン酸、パラトルエンスルホン酸などの触媒やカチオン型イオン交換樹脂触を使用することができる。 は、かかる方法のみに限定されるものではなく、例えば、過節酸、過安息香酸、その他エポキン化反応はオキンラン酸素量が 0.5 %以上となるまで行なりことが必要であり酸素量が 0.5

ようにヨク素価の前失率で定義される。

原料のヨウ素価一級化後のヨウ素化 銀 化 率 = × 100

本発明の取化反応は、限化率が10~70%となるまで行うのが良い。現化率が10%未満では、強膜形成能及び強度が不足し、70%を越えると、二重結合が少なくなり次のエポキン化反応において、相対的にエポキン基の導入が低下するので好ましくない。

7に %未満の場合、得られた変性エポキシ(悪化ポリ イソプレン重合体は目的とする耐油性、耐重油 性、耐ガソリン性などの改質効果が乏しいもの となる。この様な観点からより好きしくは、4 %以上が望ましい。

こうして得られたオキシラン酸素 0.5 %以上 有するエポキシ化環化ポリイソプレン重合体を、 更に、少なくとも 1 個のカルポキシル基を有す る有機酸の存在下に加熱処理することによつて、 目的とする変性エポキシ化環化ポリイソプレン 重合体を得ることができる。

即ち、ペンゼン、トルエン、キシレンなどの 芳香族系容群に溶解したオキッラン酸素 0.5 % 以上のエポキン化銀化ポリイソブレン重合体に、 少なくとも 1 個のカルポキシル基を有する、有 機敢の存在下、 7 0 ~ 150 ℃好ましくは、 100 ~ 140 ℃の温度で 2 ~ 1 2 時間の処理を行なつ て、本発明の変性エポキシ化設化ポリイソブレ ン重合体を得る。

本発明において使用される上配有機酸として

は、安息答敵、メチル安息香酸、エチル安息香 酸、クミン酸、ジメチル安息香酸、トリメチル 安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、サルチル酸、 ジヒドロキン安息香酸、没食子酸、メチルサル チル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル 酸、メテルイソフタル酸、ペンゼントリカルボ ン敵等の芳香族カルポン酸、アクリル酸、クロ トン酸、インクロトン酸、ピニル酢酸、メタク リル酸、アングリカ酸等の不飽和カルポン酸、 ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イン酪酸、 吉草散、イツ盲草酸、メチル酢酸、ヒパリン酸。 カプロン酸、ヘプタン酸、カブリン酸、ノナン 酸、デカン酸等の飽和カルポン酸、メルカプト 酢酸、メルカプトコヘク酸、8メルカプトプロ ピオン酸等のメルカプトカルポン酸、シクロヘ キサンカルポン酸の如き脂漿族カルポン酸、シ ユウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ナ **ツビン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライ** ン酸、セパリン酸、マレイン酸、フマル酸、メ チルマレイン酸、メチルフマル酸等の二塩基酸、

べて著しく向上する。

更に該加熱処理工程においては、反応促進等の目的で必要に応じ、例えば、エチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリージメチルペングルアミン、トリー(ジメチルアミンメチル)フエノールなどの芳香族系アミン、及びイミダソール、ペンゾイシをどのヘテロ環アミンなどのアミン触媒を添加してもよい。

本発明の方法によつて得られた変性エポキシ 化現化ポリインプレン重合体は、本来有してい る、接着性、耐候性、耐楽品性及び耐水性など 何ら扱うととなく、改善された耐油性、耐重油 性、耐ガソリン性に優れた特徴を有し、且つ単 独で充分な強膜形成能を有するものである。

本発明の変性エポキシ化銀化ポリインアレン 重合体を穏々の有機を傑に容解して、あるいは 以下の製造例で示す方法で得られた、変性エポ 樹脂酸、更にこれらの酸の金属塩等を挙げると とができとれらのうち、芳香族一塩基酸が好ま しい。

これらの有機酸の選択、あるいは組合せとオキシラン酸素 0.5 %以上のエポキシ化環化重合体に対する使用割合は改質目的に応じ、その部度決定すべきであるが、最終生成物である変性エポキシ化環化ポリインブレン重合体のオキシラン酸素量が 0.5 ~ 1 2 %になる範囲で定めればよい。本発明の目的とする変性エポキシ化環化ポリインプレン重合体のオキシラン酸素量は、接着性、可挽性及び塗膜形成能上好ましくは 3 ~ 6 %である。

本発明の加熱処理工程においては、有機酸はエポヤン化理化ポリインプレン重合体と反応するだけでなく、エポキン化限化ポリインブレン重合体に対して触媒的にも働き、設重合体内部又は相互間の反応をも引き起とすとみられ、このようにして変性された眩重合体は、耐油性、耐重油性、耐ガンリン性等が未変性のものに比

本発明のジェン系樹脂は、逸料ビヒクルとして、ケミカルブラント、構架、船舶等の鉄鋼構築物に使用可能で、特に、耐油性、耐食油性、耐ガソリン性等汚染に対する耐久性が非常によく、保暖塗膜として好適である。その他、耐薬

品塗料、一般常温盗科、保全塗料、ブラスチツ ク塗料としても好ましく用いられる。

以上本発明のジェン系樹脂の代表的例としてボリイソブレン重合体について説明したが、ボリイソブレン重合体以外の、ブタジェン、1,3-ペンタジェン等の他のジェン系樹脂もこれに準じて本発明に使用することが可能である。
(突施例)

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明するが、本発明はとれらの実施例に何ら限定されるものではない。ここで「部」とは、特に記載がない限り重量部をいう。

套施例 1.

温度計、提拌機、選流器を備えた、フラスコにポリインプレン(分子量 29,000、シス 1・4 結合、Bウ素価 368) 500 部をキシレン 500 部に溶解し、触線として BP,OEt2 1 部を添加し、強素下で 100 でにて 4 時間理化反応を行なつた。反応終了後、冷却し、 Ca(OE)2 で触媒を中和して严過により除去し、談費色透明な限化ポリイ

酸価 1・7 であつた。 実施例 2

奥施例 1 と同様にポリイソブレン(分子量 49,000、シス 1.4 結合、ヨク素価 368) 500 部を中シレン 1100 部に溶解し提件下で 8 0 でに 昇温し、BP,ORt 2.0 % 中シレン溶液 5 0 部を約 3 0 分間で滴下し、滴下後、窒素下で 120 で 4 時間保つた後、環化反応を終了した。反応終了後、冷却し実施例 1 と同様に処理し、談費色透明な強化ポリインブレン溶液を得た。このものを分析した結果、ヨウ素価 255 (固形分) 強化率 3 0.7 % であつた。

更にこの現化ポリインプレン溶液にキシレンを加え級废補正した30%溶液750部を提押下80℃に昇退し80%半酸9.4部とリン酸0.1部の混合液及び60%過酸化水素水46.2部を約30分間で簡下し、滴下後間温度にて4時間保つた。反応後pH=7まで水洗し、共沸脱水及び過縮して、エポキシ化強化ポリインブレンの50%溶液を得た。このものを分析した結果。

ソブレン溶液を得た。 とのものを分析した結果。 ョウ業価 242 (固形分) 壊化率 3 4.2 % であつ

更にとの強化ポリイソブレン溶液にキシレンを加えた40%溶液1000部を提拌下80℃に 昇温し、80%ギ酸26.7部とリン酸0.2部の 混合液及び60%過酸化水素水118.3部を約2 時間で滴下し、核下後、阿温度にて4時間保つ た。反応後、pH=7まで水洗し、共沸脱水及び 漫縮して、エボキシ化強化ポリイソブレンの50 %溶液を得た。

とのものを分析した結果、オキシラン酸素量 4.3%(固形分)であつた。

次にエポキン化理化ポリインプレン5 0 多番 液 200 部に安息香酸 1 部とイミダゾール 0 5 部 を加え、窒素下で 135 ℃に昇温し、6 時間反応 化を行い、淡黄色透明左変性エポキン(根 化ポリインプレン溶液を得た。このものを分析した結果、不揮発分 5 1.7 %、粘度 110 ポイズ/ 2 5 ℃、また固形分としてのオキンラン酸素量 4.1 %、

オキシラン酸素 2.9 % (固形分) であつた。

次にエポキン化環化ポリインプレン50%器 被200部に安息番酸7部とイミダゾール 0.3部 を加え窒素下で120でに昇温し、6時間反応を 行い炎共福色选明な変性エポキン化選化ポリイ ソプレン溶液を得た。このものを分析した結果、 不揮発分52.0%、粘度110ポイズ/25で、 また固形分としてオキンラン酸素2.6%、酸価 18.4であつた。

実施例 3

奥施例2で得られた硬化ポリインブレン30% 存在750部に80% 半酸11.3部とリン酸Q1部の混合液及び60%退酸化水条水88.7部を約1時間で荷下し反応温度及び処理条件などは奥施例2と同様に行い、エポキン化環化ポリインプレンの50%溶液を得た。このものを分析した結果、オキシラン酸素4.7%(固形分)であった。

次にエポキン化瑕化ポリインプレン 5 0 名語 液 200 部に安息香酸 1 部とイミダゾール 0.3 部

出版例 1 出版例 2 H版例

脂の性能を表・1に示す。

を加え譲来下 135 でに昇巡し、6 時間反応を行い、談賞福色、透明な変性エポキン化職化ポリイソプレン溶液を得た。 このものを分析した結果、不揮発分 5 2.0 %、粘度 130 ポイズ/ 2 5 でまた固形分として、オキシラン酸素 4.4 %、酸価 1.8 であつた。

実施例 4

比較例1~3

実施例 1 ~ 3 でそれぞれ得られた、未変性エポキシ化環化ポリインブレンを比較例 1 ~ 3 の樹脂とする。

以下これらの実施例及び比較例で得られた樹

			1	1	- COMP	ACCES 1	AC SECTION 2	AC-EX PT 2
未変性エポキシ化		5 4.2	. 3 0.7	5 0.7	8 0,7	3 4.2	3 0.7	5 0.7
塩化ポリインプレン	オキンラン酸素(%)	4.3	2.9	4.7	4.7	4.3	2.9	4.7
	変性剤及び	安息香酸	安息香酸	安息香酸	アクリル酸		_	
変性エポキシ化	新 加 量 (wt%)	1	,	,	0.5		! _	
裏化ポリインアレン	オキシラン酸素(%)	4.1	2.6	4.4	4.5	_	_	
	取	1.7	1 8.4	1.8	1.2	_	-	_
放	性能			<u> </u>		<u></u> _	' <u>-</u>	<u> </u>
膜厚	· (µ)	5 5	3.5	3 5	3 6	3 4	3 5	5.5
硬 度(鉛線	三菱uni,荷重 500)	В	E	В	В	В	R	В
ゴ バ ン 目	(/100)	100	9.5	100	100	100	8.0	100
屈 曲 (中)	L 180°)	ø	0	© .	6	0	Δ	•©
西 翠 (1/2 イ	ンチデユポン式 300 r ー 5 0 cm)	0	0~0	Ó	0	0	Δ	0
工業用ガソリン	4号 (24 n 浸液)	Ø	0	(3)	۵	×	·×	Δ
c Ant	油 (24h 改資)	0	•	0	0	×	×	Δ
如 水 渺	後 (7月間)	(3)					_	

科 突施例 1 突施例 2 突施例 5 突施例 4

◎:異常なし、○:僅かに変化、△:悪い、×;極めて悪い

1. 強裝条件

- 1) 盗義ワニス;各種重合体単独50%キシレン溶液(可塑剤なし)
- 2) 益装方法; 軟鋼板(8PCC-8B研摩#280 0.6×50×150m/m)にナイフコーターで約Net70μ 盤布
- 5) 乾 練;7日間重温にて自然乾燥

性 (15 W 殺菌灯 48 k 照射)

上記結果から明らかなように、本発明品は、本来有している性能を何ら摂うととなく、耐ガソリン性及び耐重油性が改善されている。 実施例 5 ~ 1 0

実施例1及び2に準じ、表2に示される条件で、変性エポキン化圏化ポリインブレンを得た。また、実施例10で得られた未変性エポキシ化銀化ポリインブレンを比較例4の樹脂とした。これらの樹脂の物性を表-2に示す。

表 - 2

数 料		突旋例 5	实施例 6	奖施例 7	実施例 8	突旋何?	突施例10	比較何 4		
使用	ポリイン	アレ:	クチ型	4 7,000	27,000	50,000	27,000	4 7 0,0 0 0	50,000	50,000
未変性エポキシ化		避 化	定 (%)	5 5	4 5	5.4	2 9	2 1	1 7	1 7
田化ポ	(リイソアレン	オキシラ	ン酸素 (%)	1.0	3.1	4.5	5.5	8.1	1 2.4	1 2.4
		次 性	剤及び	安息香酸	p-tert-ブチル 安 息 香 酸	アクリル政	メタアクリル酸	安息香酸	安息香酸	-
変性 エポキシ化 限化ポリインブレン	赤加	贵 (wt%)	7	8	1	0.5	1	1	_	
	ミリインブレン [オキシラ	ン酸素 (%)	0.7	2.7	4.0	4.8	7.5	1 1.2	· <u>-</u>
		政	価	1 9.8	5.6	1.1	0.8	1.5	1.2	_
盘	駅	性	館							
	路 膜	柁	嫌 性	旗	Д	Д	A	若 干 タンク有り	タンク有り	タツク有り
	# A	ン 自	/ ,100	6 0	7 5	160	100	100	-	_
	屈 皓	$(\phi_{122}$	Σ1 8 0°)	۵	0~4	(C)	.	©		
	工業用ガソ	リン4号	2 4 h 漫波	0	७~ ∪	(6	©	0	△~×
	o <u>18</u>	油	2 4 1 投资	0	©~ O	٥	©	©	0	△ ~×
	耐 塩	水 性	7 B (M)	0	©~ O	Ø	©	0	0	4